

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-311149

(43)Date of publication of application : 26.11.1996

(51)Int.Cl. C08G 18/50
C08G 18/18
C08G 18/66
C08J 9/02
C08J 9/12
// (C08G 18/50
C08G101:00)
C08L 75:04

(21)Application number : 07-125429

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 24.05.1995

(72)Inventor : WADA HIROSHI
TSUKIDA NOBUAKI

(54) PRODUCTION OF FLEXIBLE POLYURETHANE FOAM**(57)Abstract:**

PURPOSE: To produce the subject foam, remarkably improved in curability without using a large amount of an amine-based catalyst and useful as automotive seat cushions, etc., by using a specific high-molecular weight active hydrogen compound.

CONSTITUTION: (A) A high-molecular weight active hydrogen compound which is at least partially a high-molecular weight piperazine-based polyol, having at least ≥ 2 groups containing active hydrogens reactive with isocyanate groups and prepared by carrying out the ring opening and addition reaction of (i) piperazines [e.g. N-(2-aminoethyl)piperazine] with (ii) an alkylene oxide with (B) a polyisocyanate compound without using (C) an amine-based catalyst or by using the amine-based catalyst in an amount of ≤ 0.2 pt.wt. based on 100 pts.wt. component (A) in the presence of (D) an assistant such as a foaming agent (preferably water and/or an inert gas).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.03.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than withdrawal
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application] 06.04.2004

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection][Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-311149

(43) 公開日 平成8年(1996)11月26日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/50	NEE		C 0 8 G 18/50	NEE
18/18	NFV		18/18	NFV
18/66	NEY		18/66	NEY
C 0 8 J 9/02	CFF		C 0 8 J 9/02	CFF
9/12	CFF		9/12	CFF
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-125429

(22) 出願日 平成7年(1995)5月24日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 和田 浩志

神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2

旭硝子株式会社玉川分室内

(72) 発明者 突田 宜昭

神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2

旭硝子株式会社玉川分室内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 軟質ポリウレタンフォームの製造方法

(57) 【要約】

【構成】高分子量ポリオール、架橋剤およびイソシアネートを触媒の存在下反応させて軟質ポリウレタンフォームを製造する方法において、ピペラジン類にアルキレンオキシドを反応させて得られる高分子量ポリオールおよび／または低分子量ポリオールを使用することを特徴とする。

【効果】キュア性が向上する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 イソシアネート基と反応しうる活性水素含有基を 2 以上有する高分子量活性水素化合物およびポリイソシアネート化合物を触媒や発泡剤などの助剤の存在下に反応させて軟質ポリウレタンフォームを製造するにあたり、(1) 前記高分子量活性水素化合物の少なくとも一部がピペラジン類にアルキレンオキシドを開環付加反応させて得られる高分子量ピペラジン系ポリオールであり、かつ(2) アミン系触媒を使用しないか、または全前記高分子量活性水素化合物 100 重量部に対し 0.2 重量部以下のアミン系触媒を使用する、ことを特徴とする軟質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項 2】 イソシアネート基と反応しうる活性水素含有基を 2 以上有する高分子量活性水素化合物、架橋剤およびポリイソシアネート化合物を触媒や発泡剤などの助剤の存在下に反応させて軟質ポリウレタンフォームを製造するにあたり、(1) 前記高分子量活性水素化合物の少なくとも一部がピペラジン類にアルキレンオキシドを開環付加反応させて得られる高分子量ピペラジン系ポリオールであるか、または架橋剤の少なくとも一部がピペラジン類にアルキレンオキシドを開環付加反応させて得られる低分子量ピペラジン系ポリオールであり、かつ(2) アミン系触媒を使用しないか、または全前記高分子量活性水素化合物 100 重量部に対し 0.2 重量部以下のアミン系触媒を使用する、ことを特徴とする軟質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項 3】 架橋剤の少なくとも一部が前記低分子量ピペラジン系ポリオールであり、かつ前記高分子量活性水素化合物の少なくとも一部が、ピペラジン類以外のアミン類にアルキレンオキシドを開環付加反応させて得られる高分子量アミン系ポリオールである、請求項 2 の製造方法。

【請求項 4】 架橋剤の少なくとも一部が前記低分子量ピペラジン系ポリオールであり、かつ前記高分子量活性水素化合物の少なくとも一部が前記高分子量ピペラジン系ポリオールである、請求項 2 の製造方法。

【請求項 5】 アミン系触媒を使用しない、請求項 3 または 4 の製造方法。

【請求項 6】 前記高分子量ピペラジン系ポリオールの水酸基あたりの分子量が 1000 以上 10000 以下である、請求項 1 または 2 の製造方法。

【請求項 7】 前記低分子量ピペラジン系ポリオールの水酸基あたりの分子量が 50 以上 1000 未満である、請求項 1 または 2 の製造方法。

【請求項 8】 ピペラジン類が、N-(2-アミノエチル)ピペラジンである、請求項 1～7 のいずれかの製造方法。

【請求項 9】 発泡剤が、水および/または不活性ガスである、請求項 1～8 のいずれかの製造方法。

【請求項 10】 軟質ポリウレタンフォームが高弾性ポリ

ウレタンフォームである、請求項 1～9 のいずれかの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、軟質ポリウレタンフォームの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 軟質ポリウレタンフォームは、一般的に、優れた弾性触感により、主に、自動車用シートクッションやシートバック、家具用品等に多用されている。

【0003】 従来から、軟質ポリウレタンフォームを製造するためには、ある一定量以上のアミン系触媒の添加が必須であった。しかし、近年、このアミン系触媒に起因する自動車ガラスの表面曇り問題（フォギング問題）が、クローズアップされるようになってきた。フォギングを防ぐ目的で、アミン系触媒の構造の一部をイソシアネートと反応するように、ヒドロキシル化またはアミノ化したもの（以下、反応型アミン系触媒という）が使用されてきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、反応型アミン系触媒は、反応途中でイソシアネートと反応するため、反応後半の触媒活性が低くなり、脱型性（キュア性）が不十分であった。特に最近では、短時間で成形品を脱型することが求められているため、反応型アミン系触媒の添加量も多くなり、熱分解によって再発生するアミン系触媒によるフォギングも、問題になっていた。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、前述の問題点を解決した下記発明である。

【0006】 イソシアネート基と反応しうる活性水素含有基を 2 以上有する高分子量活性水素化合物およびポリイソシアネート化合物を触媒や発泡剤などの助剤の存在下に反応させて軟質ポリウレタンフォームを製造するにあたり、(1) 前記高分子量活性水素化合物の少なくとも一部がピペラジン類にアルキレンオキシドを開環付加反応させて得られる高分子量ピペラジン系ポリオールであり、かつ(2) アミン系触媒を使用しないか、または全前記高分子量活性水素化合物 100 重量部に対し 0.2 重量部以下のアミン系触媒を使用する、ことを特徴とする軟質ポリウレタンフォームの製造方法。

【0007】 イソシアネート基と反応しうる活性水素含有基を 2 以上有する高分子量活性水素化合物、架橋剤およびポリイソシアネート化合物を触媒や発泡剤などの助剤の存在下に反応させて軟質ポリウレタンフォームを製造するにあたり、(1) 前記高分子量活性水素化合物の少なくとも一部がピペラジン類にアルキレンオキシドを開環付加反応させて得られる高分子量ピペラジン系ポリオールであるか、または架橋剤の少なくとも一部がピペラジン類にアルキレンオキシドを開環付加反応させて得

られる低分子量ピペラジン系ポリオールであり、かつ
(2) アミン系触媒を使用しないか、または全前記高分子量活性水素化合物100重量部に対し0.2重量部以下のアミン系触媒を使用する、ことを特徴とする軟質ポリウレタンフォームの製造方法。

【0008】(ピペラジン系ポリオール) 本発明において使用するピペラジン系ポリオールとは、ピペラジン類にアルキレンオキシドを開環付加反応させて得られるポリオキシアルキレンポリオールである。本発明でいうピペラジン類とは、ピペラジンのみならずピペラジン中の水素原子をアルキル基やアミノアルキル基などの有機基で置換した置換ピペラジンをも意味する。該ピペラジン類はアルキレンオキシドが反応しうる活性水素を少なくとも2個有することを必須とする。このような化合物を開始剤としてアルキレンオキシドを開環付加反応させて得られるピペラジン系ポリオールにおいては、ピペラジン類における環を構成する2個の窒素原子は3級アミンとなる。

【0009】ピペラジン類のなかでも、置換ピペラジンが好ましく、特にアミノアルキル基などで水素原子を置換してなる、窒素原子を分子中に3個以上有する置換ピペラジンが好ましい。置換ピペラジンのなかではN-置換ピペラジンが好ましく、特にN-アミノアルキルピペラジン類が好ましい。

【0010】具体的なピペラジン類には、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2-エチルピペラジン、2-ブチルピペラジン、2-ヘキシルピペラジン、2,5-, 2,6-, 2,3-または2,2-ジメチルピペラジン、2,3,5,6-または2,2,5,5-テトラメチルピペラジンなどの環を構成する炭素原子に結合した水素原子を低級アルキル基で置換したアルキルピペラジン類、N-(2-アミノエチル)ピペラジンなど、環を構成する窒素原子に結合した水素原子をアミノアルキル基で置換したN-アミノアルキルピペラジン類などがある。特にN-(2-アミノエチル)ピペラジンが好ましい。

【0011】ピペラジン類に開環付加反応させるアルキレンオキシドとしては、炭素数2~4のアルキレンオキシドが好ましい。具体的にはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、2,3-ブチレンオキシドから選ばれる少なくとも1種が好ましい。特に、プロピレンオキシドとエチレンオキシドの併用が好ましい。

【0012】本発明においては、(A)高分子量活性水素化合物を使用する場合において、高分子量活性水素化合物の少なくとも一部が高分子量ピペラジン系ポリオールであるか、(B)高分子量活性水素化合物および架橋剤を使用する場合において、(B-1)高分子量活性水素化合物の少なくとも一部が高分子量ピペラジン系ポリオールであるか、または(B-2)架橋剤の少なくとも

一部が低分子量ピペラジン系ポリオールであることを特徴とする。

【0013】本発明においては、(B)高分子量活性水素化合物および架橋剤を使用する場合の方が(A)高分子量活性水素化合物を使用する場合より好ましい。特に(B-2)の場合が好ましい。

【0014】さらに、架橋剤の少なくとも一部が低分子量ピペラジン系ポリオールであり、かつ高分子量活性水素化合物の少なくとも一部が高分子量アミン系ポリオールであることが好ましい。

【0015】本発明をもっとも効果的なものにするには高分子量活性水素化合物の少なくとも一部が高分子量ピペラジン系ポリオールであり、かつ、架橋剤の少なくとも一部が低分子量ピペラジン系ポリオールであることが好ましい。次に、高分子量活性水素化合物および架橋剤について説明する。

【0016】(高分子量活性水素化合物) 本発明において使用する高分子量活性水素化合物としては、高分子量ピペラジン系ポリオール、高分子量アミン系ポリオール、それら以外のポリオキシアルキレンポリオール、ポリマー分散ポリオールなどがある。以下それぞれについて説明する。

【0017】(高分子量ピペラジン系ポリオール) 高分子量ピペラジン系ポリオールとは、前述のピペラジン系ポリオールのうち分子量の高いものをいう。高分子量ピペラジン系ポリオールの水酸基あたりの分子量は1000以上10000以下、特に1000~3000であることが好ましい。水酸基数は2~4が好ましい。

【0018】高分子量ピペラジン系ポリオールは末端や内部にオキシエチレン基を含有することが好ましく、その含有量は3~30重量%、特に5~30重量%であることが好ましい。オキシエチレン基の大部分は分子鎖の末端部分に存在することが好ましい。

【0019】高分子量ピペラジン系ポリオールは2種以上の混合物であってもよく、その場合の好ましい平均水酸基数、平均水酸基価の範囲は上記の通りである。

【0020】高分子量ピペラジン系ポリオールを使用する場合、全高分子量活性化合物中30~80重量%、特に40~70重量%使用することが好ましい。

【0021】(高分子量アミン系ポリオール) 高分子量アミン系ポリオールとしては、ピペラジン類以外のアミン類を開始剤として、アルキレンオキシドを開環付加反応させて得られる、ポリオキシアルキレンポリオールが用いられる。

【0022】アルキレンオキシドとしては炭素数2以上のアルキレンオキシド、具体的には、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、2,3-ブチレンオキシド、スチレンオキシド、が例示される。特に、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、および2,3-ブチレンオキシドから選ばれ

る少なくとも1種とエチレンオキシドの併用が好ましい。

【0023】開始剤として使用されるアミン類としては、ポリアミン、アルカノールアミンなどがある。具体的には、エチレンジアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、およびこれらにアルキレンオキシドを開環付加反応して得られる目的物よりは低分子量のポリオキシアルキレンポリオールなどがある。これら開始剤は1種のみ使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0024】高分子量アミン系ポリオールは、末端や内部にオキシエチレン基を含有することが好ましく、その含有量は3～30重量%であることが好ましい。オキシエチレン基の大部分は分子鎖の末端部分に存在することが好ましい。

【0025】高分子量アミン系ポリオールの水酸基あたりの分子量は1000～10000、特に1000～3000であることが好ましい。水酸基数は2～8が好ましい。

【0026】高分子量アミン系ポリオールは2種以上の混合物であってもよく、その場合の好ましい平均水酸基数、平均水酸基価の範囲は上記の通りである。

【0027】高分子量アミン系ポリオールを使用する場合、全高分子量活性化化合物中30～80重量%、特に40～70重量%使用することが好ましい。

【0028】(ポリオキシアルキレンポリオール) 上記以外のポリオキシアルキレンポリオールとしてはピペラジン類や他のアミン類以外の、活性水素を2個以上有する活性水素化合物を開始剤としてアルキレンオキシド開環付加反応させて得られるポリオキシアルキレンポリオールが用いられる。

【0029】アルキレンオキシドとしては炭素数2以上のアルキレンオキシド、具体的には、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、2, 3-ブチレンオキシド、スチレンオキシド、が例示される。特に、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、および2, 3-ブチレンオキシドから選ばれる少なくとも1種とエチレンオキシドの併用が好ましい。

【0030】開始剤として使用される活性水素化合物としては、多価アルコール、多価フェノール、などがある。具体的には、たとえば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、デキストロース、シュクロース、ビスフェノールA、およびこれらにアルキレンオキシドを開環付加反応して得られ目的物よりは低分子量のポリオキシアルキレンポリオール、などがある。これら開始剤は1種のみ使用してもよく、2種以上を併用してもよい。特に

好ましい開始剤は多価アルコールである。

【0031】このポリオキシアルキレンポリオールは、末端や内部にオキシエチレン基を含有することが好ましく、その含有量は3～30重量%であることが好ましい。オキシエチレン基の大部分は分子鎖の末端部分に存在することが好ましい。

【0032】このポリオキシアルキレンポリオールの水酸基あたりの分子量は1000～10000、特に1000～3000であることが好ましい。水酸基数は2～8が好ましい。

【0033】このポリオキシアルキレンポリオールは2種以上の混合物であってもよく、その場合の好ましい平均水酸基数、平均水酸基価の範囲は上記の通りである。

【0034】(ポリマー分散ポリオール) また上記以外のポリオキシアルキレンポリオールとして、ポリマー分散ポリオールを使用できる。ポリマー分散ポリオールは、ポリオキシアルキレンポリオールをマトリックスとしてこのマトリックス中にポリマー微粒子が安定的に分散している分散体であり、ポリマーとしては付加重合体系ポリマーや縮重合体系ポリマーがある。このようなポリマー分散ポリオールは公知であり、ポリウレタンフォーム用ポリオールとして広く用いられている。本発明におけるポリマー分散ポリオールは前記ポリオキシアルキレンポリオールをマトリックスとして従来の方法で製造できる。従来公知のポリマー分散ポリオールの比較的小量を前記ポリオキシアルキレンポリオールに添加してもよい。

【0035】ポリマー分散ポリオール中のポリマー微粒子は、アクリロニトリル、スチレン、メタクリレート、アクリレート、その他のビニルモノマーのホモポリマーやコポリマーなどの付加重合体系ポリマーやポリエステル、ポリウレア、ポリウレタン、メラミン樹脂、などの縮重合系ポリマーからなる。

【0036】このポリマー微粒子の存在により、ポリマー分散ポリオール全体の水酸基価はマトリックスのポリオキシアルキレンポリオールの水酸基価よりも一般的には低下する。したがって、前記ポリオキシアルキレンポリオールをマトリックスとするポリマー分散ポリオールの全体の水酸基価は80以下、特に3～35であることが好ましい。

【0037】全ポリオキシアルキレンポリオール中のポリマー微粒子の含有量は、通常40重量%以下であることが好ましい。ポリマー微粒子の量は特に多い必要はなく、また多すぎても、経済的な面以外では不都合ではない。多くの場合3～35重量%、特に3～20重量%が好ましい。また、ポリオール中のポリマー微粒子の存在は必須ではないが、それが存在するとポリウレタンフォームの硬度、通気性、その他の物性の向上に有効である。

【0038】(その他の高分子量活性水素化合物) 本発

明において上記のポリオキシアルキレンポリオールとともに他の高分子量活性水素化合物を任意の成分として併用できる。

【0039】このような併用できる高分子活性水素化合物には、1級アミノ基または2級アミノ基を2以上有する高分子量ポリアミンや1級アミノ基または2級アミノ基を1以上かつ水酸基を1以上有する高分子量化合物がある。

【0040】これら高分子量活性水素化合物の官能基あたりの分子量は400以上、特に800以上で、1分子あたりの官能基の数は2〜8が好ましい。官能基あたりの分子量は10000以下が好ましい。

【0041】これら高分子量活性水素化合物としては、前記のようなポリオキシアルキレンポリオールの水酸基の一部ないし全部をアミノ基に変換させて得られる化合物や前記のポリオキシアルキレンポリオールを過剰当量のポリイソシアネート化合物と反応させて得られる末端にイソシアネート基を有するプレポリマーのイソシアネート基を加水分解してアミノ基に変換して得られる化合物がある。

【0042】なおこれら高分子量活性水素化合物を使用する場合、その使用量は全高分子量活性水素化合物中40重量%以下、特に20重量%以下が好ましい。

【0043】(架橋剤)本発明では架橋剤を使用できる。架橋剤としては、水酸基、1級アミノ基および2級アミノ基から選ばれる官能基を2個以上有する化合物が好ましい。架橋剤の官能基数は2〜8であることが好ましい。このような架橋剤としては、低分子量ピペラジン系ポリオール、低分子量ピペラジン系ポリオール以外の低分子量ヒドロキシル化合物、およびポリアミン化合物などがある。なお、架橋剤を使用する場合は高分子量活性水素化合物100重量部に対して0.1〜10重量部使用することが好ましい。

【0044】(低分子量ピペラジン系ポリオール)低分子量ピペラジン系ポリオールとは、前述のピペラジン系ポリオールのうち、分子量の低いものをいう。低分子量ピペラジン系ポリオールの水酸基あたりの分子量は50以上1000未満であることが好ましい。より好ましい上限は700、さらには500、最も好ましくは300である。水酸基数は2〜4が好ましい。

【0045】低分子量ピペラジン系ポリオールは、オキシエチレン基を含有してもよく、含有しなくてもよい。

【0046】低分子量ピペラジン系ポリオールを使用する場合は高分子量活性水素化合物100重量部に対して0.1〜10重量部使用することが好ましい。また低分子量ピペラジン系ポリオールは全架橋剤中50〜100重量%が好ましい。

【0047】(ヒドロキシル化合物)ヒドロキシル化合物系架橋剤は、2〜8個の水酸基または水酸基とアミノ基を有することが好ましい。該架橋剤には多価アルコー

ル、多価フェノール、アルカノールアミン、それらにアルキレンオキシドを付加して得られる低分子量ポリオキシアルキレンポリオール、およびアミン類にアルキレンオキシドを付加して得られる低分子量ポリオキシアルキレンポリオール等のポリオールがある。特に水酸基あたりの分子量は50以上1000未満であることが好ましい。より好ましい上限は700、さらには500、最も好ましくは300である。水酸基数は2〜4が好ましい。

【0048】具体的には、例えば次の化合物があるが、これらに限定されない。エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、シュクロース、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-アルキルジエタノールアミン、ビスフェノールA、およびこれらの化合物にアルキレンオキシドを開環付加反応させて得られる低分子量ポリオキシアルキレン化合物、並びに脂肪族アミン、脂環族アミン、複素環アミン、芳香族アミンにアルキレンオキシドを開環付加反応させて得られる低分子量ポリオキシアルキレン化合物。

【0049】(ポリアミン化合物)ポリアミン化合物系架橋剤としては、芳香族ポリアミン、脂肪族ポリアミン、脂環式ポリアミンなどがある。ポリアミン化合物系架橋剤の分子量は60〜800が好ましい。

【0050】芳香族ポリアミンとしては芳香族ジアミンが好ましい。芳香族ジアミンとしては、アミノ基が結合している芳香核にアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、電子吸引性基から選ばれた少なくとも1個の置換基を有する芳香族ジアミンが好ましく、特にジアミノベンゼン誘導体が好ましい。電子吸引性基を除く上記置換基はアミノ基が結合した芳香核に2〜4個結合していることが好ましく、特にアミノ基の結合部位に対してオルト位の少なくとも1個、好ましくはすべてに結合していることが好ましい。電子吸引性基はアミノ基が結合している芳香核に1または2個結合していることが好ましい。電子吸引性基と他の置換基が1つの芳香核に結合していてもよい。

【0051】アルキル基、アルコキシ基、およびアルキルチオ基の炭素数は4以下が好ましく、シクロアルキル基はシクロヘキシル基が好ましい。電子吸引性基としては、ハロゲン原子、トリハロメチル基、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基などが好ましく、特に塩素原子、トリフルオロメチル基、およびニトロ基が好ましい。

【0052】脂肪族ポリアミンとしては炭素数6以下のジアミノアルカンやポリアルキレンポリアミン、低分子量ポリオキシアルキレンポリオールの水酸基の一部ない

し全部をアミノ基に変換して得られるポリアミン等がある。さらに、アミノアルキル基を2個以上有する芳香族化合物、アミノアルキル基を合計2個以上有する芳香族化合物、および上記のような置換基を有するこれら芳香族化合物、などの芳香核を有するポリアミンも使用できる。

【0053】脂環族ポリアミンとしては、アミノ基および/またはアミノアルキル基を2個以上有するシクロアルカンがある。

【0054】ポリアミン化合物系架橋剤の具体例を次に挙げるがこれらに限定されない。1-メチル-3, 5-ジエチル-2, 4 (あるいは2, 6)-ジアミノベンゼン (DETD A)、2-クロロ-p-フェニレンジアミン (CPA)、1-メチル-3, 5-ジメチルチオール-2, 4 (あるいは2, 6)-ジアミノベンゼン、1-トリフルオロメチル-3, 5-ジアミノベンゼン、1-トリフルオロメチル-4-クロロ-3, 5-ジアミノベンゼン、2, 4-トルエンジアミン、2, 6-トルエンジアミン、ビス (3, 5-ジメチル-4-アミノフェニル) メタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、エチレンジアミン、m-キシレンジアミン、1, 4'-ジアミノヘキサン、1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン、イソホロンジアミン。

【0055】(ポリイソシアネート化合物) ポリイソシアネート化合物としては、イソシアネート基を2以上有する芳香族系、脂環族系、または脂肪族系の化合物がある。具体的には、たとえば、トリレンジイソシアネート (TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート (通称: クルードMDI)、キシレンジイソシアネート (XDI)、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート (HMDI)、などのポリイソシアネートやそれらのプレポリマー型変性体、ヌレート変性体、ウレア変性体、カルボジイミド変性体などがある。これらは2種以上を混合して使用してもよい。

【0056】ポリイソシアネート化合物は、イソシアネートインデックスが80~100となる割合で使用することが好ましい。イソシアネートインデックスとは全活性水素化合物の1当量に対するポリイソシアネート化合物の当量の100倍をいう。

【0057】(発泡剤) 本発明では、発泡剤として水および/または不活性ガスを使用することが好ましい。不活性ガスとしては具体的には、空気、窒素などが例示される。これら発泡剤の使用量は特に限定されないが、水のみを使用する場合、全高分子活性水素化合物100重量部に対して10重量部まで、特に0.1~8重量部が適当である。その他の発泡剤も発泡倍率等の要求に応じて適切な量を使用できる。

【0058】(触媒) ポリオールとポリイソシアネート

化合物を反応させる際、通常、アミン系触媒または有機金属化合物系触媒を使用する。

【0059】本発明においては、アミン系触媒の添加は必須ではない。キュア性等の条件に応じて、アミン系触媒を使用しないか、または使用するとしても全高分子活性水素化合物100重量部に対し、0.2重量部以下とする。

【0060】特に高分子量ピペラジン系ポリオールと低分子量ピペラジン系ポリオールの併用または高分子アミン系ポリオールと低分子量ピペラジン系ポリオールの併用により、アミン系触媒を使用せずにポリウレタンフォームを製造できる。

【0061】アミン系触媒を使用する場合の使用量は特に全高分子活性水素化合物100重量部に対し、0.2重量部未満が好ましく、特に0.15重量部以下が好ましい。

【0062】アミン系触媒としてはトリエチレンジアミン、ビス [(2-ジメチルアミノ) エチル] エーテルなどがある。また、アミン系触媒の構造の一部をイソシアネートと反応するようにヒドロキシル化またはアミノ化した反応型アミン系触媒も使用できる。反応型アミン系触媒としては、N, N-ジメチルエタノールアミン $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、N, N-ジメチルエタノールアミンの2エチレンオキシド付加物 $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、トリメチルアミノエチルエタノールアミン $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ がある。

【0063】有機金属化合物系触媒としては、有機スズ化合物や有機ビスマス化合物、有機鉛化合物、有機亜鉛化合物、などがある。具体的には、たとえば、ジ-n-ブチルスズオキシド、ジ-n-ブチルスズジラウレート、ジ-n-ブチルスズ、ジ-n-ブチルスズジアセテート、ジ-n-オクチルスズオキシド、ジ-n-オクチルスズジラウレート、モノブチルスズトリクロリド、ジ-n-ブチルスズジアルキルメルカプタン、ジ-n-オクチルスズジアルキルメルカプタン、などがある。有機金属化合物系触媒を使用する場合の使用量は高分子活性水素化合物100重量部に対して1.0重量部まで、特に0.005~1.0重量部が好ましい。

【0064】(その他の添加剤) さらに、良好な気泡を形成するための整泡剤も多くの場合使用される。整泡剤としては、たとえばシリコン系整泡剤や含フッ素化合物系整泡剤等がある。その他、任意に使用しうる配合剤としては、たとえば充填剤、安定剤、着色剤、難燃剤、破泡剤等がある。

【0065】軟質ポリウレタンフォームの成形は低圧発泡機もしくは高圧発泡機を用いて反応性混合物を直接金型に注入する方法 (すなわち、反応射出成形方法) もしくは、開放状態の金型に反応性混合物を撒く方法で行われることが好ましい。高圧発泡機は通常の2液を混合す

るタイプが好ましく、そのうちの1液がポリイソシアネート化合物、他の液はポリイソシアネート化合物以外の全原料の混合物が用いられる。場合によっては、触媒あるいは破泡剤（通常一部の高分子量ポリオールに分散ないし溶解して用いる）を別成分とする合計3成分で反応性混合物を形成し注入することもできる。

【0066】本発明の製造方法は軟質ポリウレタンフォームのうちで、特に高弾性ポリウレタンフォームの製造方法として適する。高弾性ポリウレタンフォームは通常コールドキュア法により製造される（コールドキュアフ

【0067】

【実施例】以下、本発明を実施例（例a-1～例a-28および例b-1～例b-8）および比較例（例a-29～例a-40および例b-9）により具体的に説明するが本発明はこれらのみに限定されない。

【0068】【ポリオール】表1に示した開始剤にプロピレンオキシド、次いでエチレンオキシドを反応させて得たポリオキシアルキレンポリオール（ポリオールA～L）およびポリオールAとLをベースとしてアクリロニトリルとスチレンの共重合体分を含有するポリマー分散ポリオール（ポリオールA'とL'）を使用した。ポリオールA～Lの分子量、官能基数、オキシエチレン基含有量（EO含量、単位：重量%）、水酸基価（単位：mg KOH/g）および開始剤等を表1に示す。なお、表1中のアミノエチルピペラジンはN-（2-アミノエチル）ピペラジンを指す。

【0069】【例a-1～例a-40】表1に示したポリオールおよび表2に示した原料を表3～8に示した処方で使用した（数字は重量部を示す。ただし、かつこ内の数字はイソシアネートインデックスを示し、単位はなし。）。このうち、ポリイソシアネート化合物の液温を25～30℃に調節し、また、ポリオール、架橋剤および触媒等の混合物の液温を25～30℃に調節した。両者を表3～8に示したイソシアネートインデックスとなる割合で混合し、回転数3000rpmの高速ミキサーで5秒間攪拌した後、反応液を、400mm×400mm×400mmのボックス中に注ぎ、反応性（ゲルタイム、ライズタイム）を測定した。結果を表3～8に示

す。

【0070】なお、ゲルタイムとは、反応液が3次元網状構造になる時間（単位：秒）を示し、ライズタイムとは、発泡挙動が終了する時間（単位：秒）を示す。表中の×は発泡挙動が終了する前に崩壊したことを示す。

【0071】【例b-1～例b-9】また、a-5等と同様の処方で調製した反応液を金型中に注ぎ、成形ポリウレタンフォームを得た。処方番号は表に示した。

【0072】成形金型には400mm×400mm×100mm（t）の内寸法をもつ金型を使用し、その型温は58～62℃に調整した。金型からの脱型は、原料注入後、6分で行った。

【0073】得られたポリウレタンフォームのフォーム物性、振動特性および成形性を表9～10に示す。なお、成形性の評価は良好：○、不良：×とした。

【0074】また、得られたポリウレタンフォームのキュア性を判断するため、脱型30秒後に指でフォームを圧縮し変形の度合いにより3段階の評価（○：ほぼ指跡変形無し、△：少し指跡変形あるもののフォームの戻りあり、×：指跡変形大でフォームの戻り無し）を行った。結果も表9～10に示す。

【0075】例a-29～例a-40と比較することにより下記のことことが明らかである。

【0076】（1）例a-1～例a-4および例a-9～例a-16をみてわかるように、高分子量ピペラジン系ポリオールを使用することにより、アミン系触媒量を全ポリオールに対して0.2重量%以下という、少ないレベルにすることができる。

【0077】（2）例a-7～例a-8及び例a-26～例a-28をみてわかるように、低分子量ピペラジン系ポリオールを使用する方が（1）よりも好ましい。

【0078】（3）そして、例a-17～例a-22よりわかるように、高分子量アミン系ポリオールと低分子量ピペラジン系ポリオールを併用する方が（2）よりも好ましい。

【0079】（4）さらに、例a-5～例a-6および例a-23～例a-25をみてわかるように、高分子量ピペラジン系ポリオールと低分子量ピペラジン系ポリオールの併用がもっとも好ましい。

【0080】

【表1】

名称	分子量	官能基数	EO含量	水酸基価	開始剤
A	6000	3	17	28	グリセリン
B	6000	3	17	28	アミノエチルピペラジン
C	8000	4	13	28	エチレンジアミン
D	6500	4	15	34.5	エチレンジアミン
E	5000	3	15	33.5	モノエタノールアミン
F	3000	3	12	56	アミノエチルピペラジン
G	560	3	0	300	アミノエチルピペラジン
H	300	3	0	560	アミノエチルピペラジン
I	500	4	40	500	エチレンジアミン
J	300	4	0	750	エチレンジアミン
K	3500	3	30	48.5	グリセリン
L	5000	3	15	33.7	グリセリン
A'	ポリオールAをベースに重合体分22重量%含有				
L'	ポリオールLをベースに重合体分40重量%含有				

【0081】

20 【表2】

架橋剤M	ジエタノールアミン
架橋剤N	トリエタノールアミン
触媒O	TEDA (東ソー(株)製、トリエチレンジアミン粉末)
触媒P	TOYOCAT-ET (東ソー(株)製、ビス[(2-ジメチルアミノ)エチル]エーテルとジプロピレングリコールの重量比70/30の混合物)
整泡剤Q	SZ-1306 (日本ユニカー(株)製)
整泡剤R	SF-2962 (東レダウコーニング(株)製)
発泡剤S	水
化合物T	TDI 80 (2,4-TDI / 2,6-TDI : 80/20の混合物)、NCO基含有量 48.3 %
化合物U	化合物T/ポリメリックMDI = (80/20wt%) 混合物、NCO基含量 44.6%
化合物V	2,4'-MDI 10%、ポリメリックMDI 30%を含有する変性MDI、NCO基含量 25.0 %
化合物W	化合物U/TDI 80 = (90/10wt%) 混合物、NCO基含量 27.7 %
化合物X	化合物U/TDI 80 = (70/30wt%) 混合物、NCO基含量 33.0 %

【0082】

【表3】

例	a-1	a-2	a-3	a-4	a-5	a-6	a-7
ポリオール	B : 52 A' : 45 K : 3	B : 52 A' : 45 K : 3	B : 52 A' : 45 K : 3	B : 52 A' : 45 K : 3	B : 52 A' : 45 G : 4 K : 3	B : 52 A' : 45 H : 2 K : 3	A : 52 A' : 45 G : 4 K : 3
整泡剤Q	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
発泡剤S	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
触媒O	0	0.033	0.066	0.133	0	0	0
触媒P	0	0	0	0	0	0	0
化合物W	(87)	(87)	(87)	(87)	(85)	(85)	(85)
ゲルタイム	193	140	113	91	127	126	184
ライズタイム	480	406	280	157	190	186	270

【0083】

* * 【表4】

例	a-8	a-9	a-10	a-11	a-12	a-13	a-14
ポリオール	A : 52 A' : 45 H : 2 K : 3	B : 52 A' : 45 M : 1 K : 3	B : 52 A' : 45 M : 2 K : 3	B : 52 A' : 45 N : 1 K : 3	B : 52 A' : 45 N : 2 K : 3	B : 52 A' : 45 F : 5 K : 3	B : 52 A' : 45 F : 10 K : 3
整泡剤Q	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
発泡剤S	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
触媒O	0	0	0	0	0	0	0
触媒P	0	0	0	0	0	0	0
化合物W	(85)	(87)	(87)	(87)	(87)	(87)	(87)
ゲルタイム	199	185	177	178	145	170	157
ライズタイム	280	476	462	450	356	408	390

【0084】

【表5】

例	a-15	a-16	a-17	a-18	a-19	a-20	a-21
ポリオール	B : 52 A' : 45 J : 2 K : 3	B : 52 A' : 45 I : 2.5 K : 3	C : 52 A' : 45 H : 2 K : 3	C : 52 A' : 45 G : 4 K : 3	D : 52 A' : 45 H : 2 K : 3	D : 52 A' : 45 G : 4 K : 3	E : 52 A' : 45 H : 2 K : 3
整泡剤Q	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
発泡剤S	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
触媒O	0	0	0	0	0	0	0
触媒P	0	0	0	0	0	0	0
化合物W	(85)	(85)	(85)	(85)	(84)	(84)	(84)
ゲルタイム	146	180	178	172	164	150	180
ライズタイム	430	335	245	223	239	223	258

【0085】

* * 【表6】

例	a-22	a-23	a-24	a-25	a-26	a-27	a-28
ポリオール	E : 52 A' : 45 G : 4 K : 3	B : 52 A' : 45 H : 3 K : 3	B : 52 A' : 45 H : 2 K : 3	B : 52 A' : 45 H : 2 K : 3	A : 70 L' : 30 H : 2	A : 70 L' : 30 H : 2	A : 70 L' : 30 H : 4
整泡剤Q	1.0	1.0	1.0	1.0			
整泡剤R					1.0	1.0	1.0
発泡剤S	3.5	3.5	3.5	3.5	5.5	4.5	4.3
触媒O	0	0	0	0	0	0	0
触媒P	0	0	0	0	0	0	0
化合物T		(100)					(100)
化合物U			(100)			(100)	
化合物V				(81)			
化合物W	(84)						
化合物X					(87)		
ゲルタイム	168	142	152	172	77	65	63
ライズタイム	240	212	223	250	158	138	126

【0086】

【表7】

例	a-29	a-30	a-31	a-32	a-33	a-34	a-35
ポリオール	A : 52 A' : 45 K : 3	A : 52 A' : 45 K : 3	A : 52 A' : 45 K : 3	A : 52 A' : 45 J : 2 K : 3	A : 52 A' : 45 I : 2.5 K : 3	C : 52 A' : 45 J : 2 K : 3	C : 52 A' : 45 I : 2.5 K : 3
整泡剤Q	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
発泡剤S	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
触媒O	0	0.033	0.066	0	0	0	0
触媒P	0	0	0	0	0	0	0
化合物W	(87)	(87)	(87)	(85)	(85)	(85)	(85)
ゲルタイム	600<	311	198	360<	360<	360<	360<
ライズタイム	×	600<	600<	×	×	×	×

【0087】

* * 【表8】

例	a-36	a-37	a-38	a-39	a-40
ポリオール	D : 52 A' : 45 J : 2 K : 3	D : 52 A' : 45 I : 2.5 K : 3	E : 52 A' : 45 J : 2 K : 3	E : 52 A' : 45 I : 2.5 K : 3	A : 70 L' : 30
整泡剤Q	1.0	1.0	1.0	1.0	
整泡剤R					1.0
発泡剤S	3.5	3.5	3.5	3.5	4.5
触媒O	0	0	0	0	0.17
触媒P	0	0	0	0	0.10
化合物W	(84)	(84)	(84)	(84)	(100)
ゲルタイム	360<	360<	360<	360<	58
ライズタイム	×	×	×	×	115

【0088】

【表9】

例	b-1	b-2	b-3	b-4	b-5	b-6
処 方	a-5	a-6	a-7	a-8	a-17	a-18
[フォーム物性]						
全密度 (kg/m ³)	54.6	54.7	54.5	54.5	54.7	54.3
25%硬度 (kg/314m ²)	23.1	24.4	23.7	23.1	24.4	24.3
圧縮永久歪 (%)	5.6	5.2	6.0	5.8	3.9	4.4
湿熱圧縮永久歪 (%)	11.6	10.6	12.3	10.2	8.2	9.6
反発弾性率 (%)	58	64	61	64	68	63
通気性 (cf/min)	2.3	2.4	2.6	2.1	3.0	2.2
[振動特性]						
7Hzの伝達率	0.41	0.42	0.43	0.42	0.37	0.39
共振周波数 (Hz)	3.54	3.47	3.60	3.54	3.40	3.43
[成形性]						
クラッシング性	○	○	○	○	○	○
[キュア性]	○	○	○	○	○	○

【0089】

【表10】

例	b-7	b-8	b-9
処 方	a-19	a-20	a-33
[フォーム物性]			
全密度 (kg/m ³)	54.6	54.5	54.6
25%硬度 (kg/314m ²)	24.4	23.7	23.3
圧縮永久歪 (%)	5.1	5.8	4.7
湿熱圧縮永久歪 (%)	10.8	11.1	10.0
反発弾性率 (%)	64	58	63
通気性 (cf/min)	2.4	2.6	1.9
[振動特性]			
7Hzの伝達率	0.42	0.44	0.42
共振周波数 (Hz)	3.54	3.59	3.53
[成形性]			
クラッシング性	○	○	○
[キュア性]	○	○	○

20*【発明の効果】従来、軟質ポリウレタンフォームでは、フォギングの問題から、微量のアミン系触媒によって、短時間で良成形品を得ることは非常に困難であった。本発明によって製造された軟質ポリウレタンフォーム成形品は、多量のアミン系触媒を使用せずに、キュア性が大幅に向上する効果が認められる。

30

40

*

【0090】

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

//C08G 18/50

101:00)

C08L 75:04